Rec'd PCT/PTO, 28 APR 2005 03/137-94

PCT/JP03/13794

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

21.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年10月28日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-312982

[ST. 10/C]:

[JP2002-312982]

出 願 人 高砂香料工業株式会社 Applicant(s):

RECEIVED

15 JAN 2004

WIPO PCT

Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

OMPLIANCE WITH RULE 17.

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年12月25日





【書類名】

特許願

【整理番号】

021015

【あて先】

特許庁長官

殿

【国際特許分類】

A61L 9/00

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高砂香料工業

株式会社 総合研究所内

【氏名】

平本 忠浩

【特許出願人】

【識別番号】 000169466

【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社

【代表者】

新村 嘉也

【代理人】

【識別番号】

100100734

【弁理士】

【氏名又は名称】 江幡 敏夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

177519

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9805696

【プルーフの要否】

要



【書類名】

明細書

【発明の名称】

消臭剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリフェノールをアルカリ性の媒体中好気的雰囲気下で攪拌させて得られる有色 の化合物を有効成分として含むことを特徴とする消臭剤組成物。

【請求項2】

ポリフェノールがオルトージフェノールタイプのポリフェノールである請求項1 記載の消臭剤組成物。

【請求項3】

ポリフェノールがヒドロキノンである請求項1記載の消臭剤組成物。

【請求項4】

オルトージフェノールタイプのポリフェノールがピロカテコール、クロロゲン酸、没食子酸、カテキン、ケルセチン、カフェー酸、ミリセチン、フィデチン、ルテオリン、ルチン、タンニン酸から選ばれる少なくとも一種のポリフェノールである請求項2記載の消臭剤組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

この発明は、アルカリ性化合物を含む媒体中にてポリフェノールを好気的雰囲気下、攪拌して得られる新規な消臭剤組成物に関する。詳しくは、アルカリ性媒体中にて特定のポリフェノールを好気的雰囲気下、攪拌して得られる有色の化合物を含む新規な消臭剤組成物に関する。さらに詳しくは口臭、体臭、冷蔵庫内での臭い、動物の糞尿の臭いなど日常の生活において感じられる臭い、工場内あるは工業廃液中の悪臭などを消去あるいは軽減するために使用される新規な消臭剤組成物に関する。本発明は殆どの悪臭成分の消臭機能を有するのであるが、とくにメチルメルカプタンや硫化水素などの含硫黄化合物の消臭機能に優れた新規な消臭剤組成物に関する。

[0002]



【従来技術と解決すべき課題】

近年、生活の多様化、生活程度の向上、意識の変化・向上などに伴い、身の周りの様々な点に注意が向けられるようになった。その一つに、様々な悪臭の存在がある。その対象となる悪臭成分の主要なものには、アンモニア、尿素、インドール、スカトール、アミン類などの含窒素化合物、メチルメルカプタン、硫化水素、ジメチルスルフィドなどの含硫黄化合物、酪酸などの低級脂肪酸などがある。

[0003]

それら悪臭を消去あるいは軽減するために使用される消臭剤についていろいろと 報告されている。

例えば、多種類のポリフェノール混合物を含む植物抽出液を消臭剤とする報告がある(例えば、特許文献1参照)。しかし、これら消臭剤は消臭効果が十分とはいえない。植物抽出液とフェノールオキシダーゼとを構成成分とする消臭剤組成物も知られている(例えば、特許文献2、特許文献3を参照)。これらの消臭剤は消臭効果は優れているものの、調製方法がやや複雑であるという問題点が残されている。なお、特定のポリフェノールの消臭効果をNH4OH溶液中あるいはNaHCO3溶液中で確認した報告があるが(非特許文献1参照)、そこには例示されたポリフェノールを原料として新たな消臭剤を得る考えは無い。

一方、一度消臭剤組成物を調製した後、長い時間が経過しても消臭能が維持されれば、それだけ有利であるから、消臭能が維持される消臭剤組成物が望まれていた。

[0004]

【特許文献1】

特開平11-319051号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】

特開平9-38183号公報(特許請求の範囲)

【特許文献3】

特開平10-212221号公報(特許請求の範囲)

【非特許文献1】

Food. Sci. Technol. Res., 6(3),186-191,2000(とくに表2)



[0005]

そこで本発明の課題は、消臭効果に優れ、しかも簡単な方法で消臭剤組成物を得ることができる新規な消臭剤組成物を提供することにある。さらに、一度消臭剤を調製できれば長い時間が経過しても消臭機能が低下することがない消臭剤組成物を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のポリフェノール 化合物をアルカリ性の媒体中好気的雰囲気下で攪拌して得られた有色の化合物が 優れた消臭効果を有すること、しかもその消臭剤組成物を長い時間保存してもそ の消臭剤組成物の消臭効果が維持されることを見出し、さらに研究を重ね、遂に 本発明に到達した。

[0007]

すなわち、本発明はポリフェノールをアルカリ性の媒体中好気的雰囲気下で攪拌 させて得られる有色の化合物を含む消臭剤組成物、

上記ポリフェノールがオルトージフェノールタイプのポリフェノールである上記 消臭剤組成物、

上記ポリフェノールがヒドロキノンである上記消臭剤組成物、

上記オルトージフェノールタイプのポリフェノールがピロカテコール、クロロゲン酸、没食子酸、カテキン、ケルセチン、カフェー酸、ミリセチン、フィデチン、ルテオリン、ルチン、タンニン酸から選ばれる少なくとも一種のポリフェノールである上記消臭剤組成物、

を提供する。

[0008]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

まずこの発明の消臭剤を調製する原料であるポリフェノールについて説明する。 本発明で使用されるポリフェノールは、所期の目的を達成できるポリフェノール である限りとくに限定されないが、そのなかでもヒドロキノンおよびオルトージ



フェノールタイプのポリフェノールが好ましい。オルトージフェノールタイプのポリフェノールの中ではピロカテコール、クロロゲン酸、没食子酸、カテキン、ケルセチン、カフェー酸、ミリセチン、フィデチン、ルテオリン、ルチン、タンニン酸から選ばれる少なくとも一種のポリフェノールが好ましく、これらの中でもとくに、ピロカテコール、クロロゲン酸、没食子酸、ケルセチン、カフェー酸、ミリセチン、フィデチン、ルテオリン、ルチン、タンニン酸が好ましい。これらポリフェノールは公知の方法により調製できるが、市販品を購入してもよい。

[0009]

上記ポリフェノールを次のような条件にて攪拌することが重要である。

すなわち、水溶液としたときにアルカリ性を示す化合物を選択し、該化合物を含 有する水溶液を用い、好気的雰囲気下で攪拌する。

上記アルカリ性を示す化合物はすでに公知の化学物質であり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等が挙げられるが、それら単独あるいは複数の化合物を併用することも可能である。さらに、酸とそれらとから構成されるアルカリ性の緩衝液を用いてもよい。

これらのアルカリ性物質を反応系内に添加することにより、反応系のPHを約8以上、さらには9以上で13以下、さらには10以上で12以下とすることが好ましい。PHが低いと得られた消臭剤が好ましい消臭効果をもたらすことができず、あまりに高いPHとすると、消臭剤を取り扱う際に注意が必要であり、不都合である。

[0010]

次に、アルカリ性媒体中上記ポリフェノールを、好気的雰囲気下で攪拌することが重要である。好気的雰囲気下で攪拌するとは、酸素分子を積極的に反応液内に取り込ませ、反応系内に存在するポリフェノールの反応を進行させることができることを目的とする攪拌を意味する。その目的を達成できるように酸素ガス、空気あるいはそれらの混合物を反応系内に導入し、バブリングさせること、あるいは酸素ガス、空気あるいはそれらの混合物で満ちた反応装置内で反応液を攪拌す



ることが重要である。

さらに、反応液を常温~60℃程度、10分~10時間程度上記条件下攪拌させることにより有色化合物を調製することができる。なお、加圧してもよいが、とくに加圧する必要はない。

[0011]

かくして、有色の化合物が得られる。すなわち、得られた反応液の色は出発物質 であるポリフェノールにより大幅に変わるし、また反応時間により色の濃さを含 めて変わるので一概に規定することができない。

例えば、クロロゲン酸の例をとって説明すれば、反応開始時では淡黄色である反応液は時間の経過と共に茶色となり、やがてはこげ茶色となる。ケルセチンの場合には、反応開始時では淡いピンク色である反応液は時間の経過と共に赤味を増し、やがては深いワインレッド色となる。没食子酸の場合には、反応開始時では淡黄色である反応液は時間の経過と共に緑色がかって来、やがては濃緑色となる。ピロカテコールの場合には、反応開始時では淡いピンク色である反応液は時間の経過と共に茶色となり、やがてはこげ茶色となる。すなわち、殆どのポリフェノールは、反応開始時では反応液は淡い色を有するが、反応時間が経過すると共に反応液の色が次第に濃くなり、ついには濃い色となる傾向にある。反応液の色が濃くなる時間は、ポリフェノールや反応条件により異なるが、おおよそ反応開始後10分程度であるが、開始後、20分程度とか、30分程度のときがある。

[0012]

なお、ポリフェノールを攪拌して消臭剤を得る際にポリフェノールを主成分として含む植物抽出液を反応系内に添加し、消臭剤を調製してもよい。

また、ポリフェノールを攪拌させる代わりに、ポリフェノールを含む植物抽出液 を採用し、該植物抽出液を攪拌し、消臭剤を調製してもよい。

なお、上記植物抽出液はポリフェノールを主成分として含むものであり、アミノ酸を実質的に含まない植物抽出液を採用する。その植物抽出液は公知の方法により調製される。

[0013]

かくして得られた消臭剤を含む反応液をそのまま消臭剤組成物として使用できる



。また、必要に応じて消臭剤を含む反応液をさらに濃縮するなどの方法により、 消臭剤含量が高い消臭剤組成物をえることができる。さらには、消臭剤を含む反 応液から液体成分を除去し、固体状の消臭剤を得、そのまま、あるいは任意の担 体、例えば液体あるいは固体に担持させて消臭剤組成物としてもよい。

[0014]

ここで、液体の好ましい例として水、含水アルコールなどが挙げられる。また、 好ましい固体として、デキストリン、シクロデキストリン、ブドウ糖、乳糖、澱 粉等の等類、プラスチック粒子、シリカゲル粒子などの無機物粒子、活性炭など が挙げられる。

[0015]

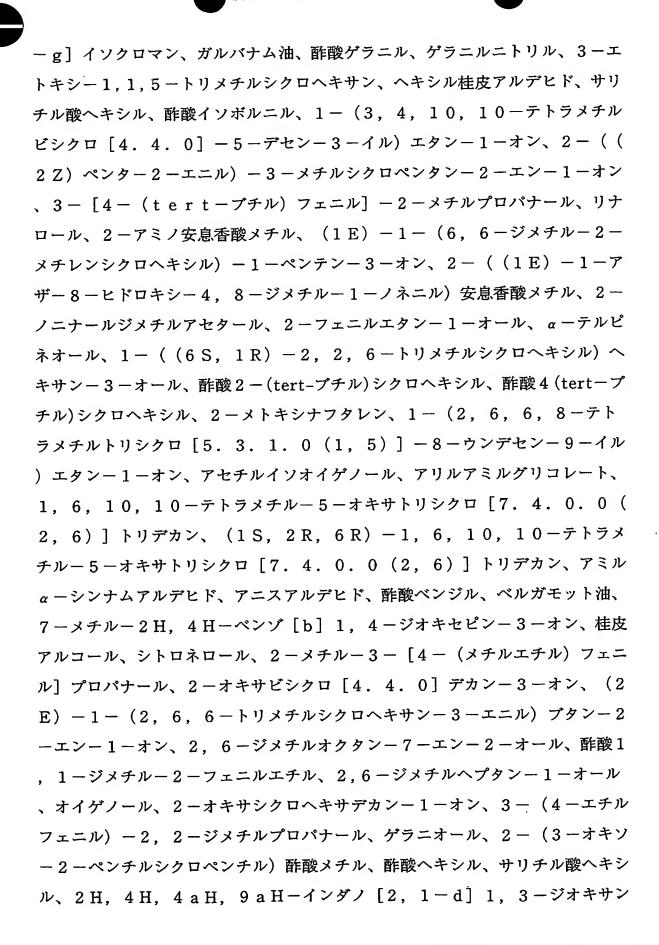
上記方法により得られた消臭剤組成物内に市販の消臭剤組成物や慣用の配合剤を加えてもよい。例えば、増量剤、色素、安定剤などを消臭剤組成物に配合しても よい。

また、フレーバーあるいはフレグランスをさらに配合してもよい。その結果、基質特有の異臭をマスキングすることができ、しかも心地よい香気を付与することもできる。フレーバーあるいはフレグランスの配合量は採用するポリフェノールや消臭剤組成物の適用対象や使用方法などにより変動するが、通常消臭剤組成物を基準にして、0.1~10重量%程度とすることが好ましい。

[0016]

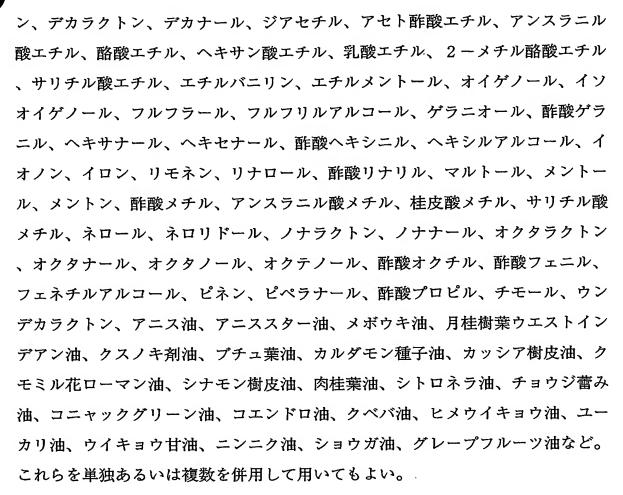
好ましいフレーバーあるいはフレグランスとしては次の化合物あるいは精油が挙 げられる。

サリチル酸アミル、ベンジルアセトン、サリチル酸ベンジル、1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-2, 3, 5, 6, 7-ペンタヒドロインデン-4-オン、2, 6, 6, 8-テトラメチルトリシクロ [5. 3. 1. 0 (1, 5)] ウンデカン-8-オール、シトロネロール、酢酸トリシクロ [5. 2. 1. 0 (2, 6)] -4-デセン-8-イル、プロパン酸トリシクロ [5. 2. 1. 0 (2, 6)] -4-デセン-8-イル、2, 6-ジメチルオクト-7-エン-2-オール、2, 6-ジメチルヘプタン-1-オール、フェノキシベンゼン、4, 6, 6, 7, 8, 8-ヘキサメチル-6, 7, 8-トリヒドロキシーシクロペンタ [1, 2





(3E) -4-(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサンー2-エニルブタン -3-エン-2-オン、(3E)-4-(6,6-ジメチル-2-メチレンシク ロヘキシル) プタンー3-エンー2-オン、1-(3, 4, 10, 10-テトラ **メチルビシクロ [4.4.0] ー5ーデセンー3ーイル) エタンー1ーオン、2** ((2Z) -2-ペンテニル) -3-メチルシクロ-2-ペンテン-1-オン 、4-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセンカルバア ルデヒド、3-[4-(tert-ブチル)フェニル]-2-メチルプロパナー ル、(5 E) - 2, 6 - ジメチルヘプタン - 5 - エナール、メチルカビコール、 (1E) - 1 - (6, 6 - ジメチル- 2 - メチレンシクロヘキシル) ペンタンー1-エン-3-オン、2,5-ジオキサシクロヘプタデカン-1,6-ジオン、 trans-2-トリデセナール、酢酸フェニルエチル、フェニルエチルアルコ ール、酢酸スチラリル、ジメチルシクロヘキサナール、5ーヘプチルー3,4, 5-トリヒドロフラン-2-オン、酢酸2-(tert-ブチル)シクロヘキシ ル、 α ーフェンキルアルコール、1ーデカナール、2,6ージメチルー7ーオク テンー2ーオール、4, 6, 6, 7, 8, 8ーヘキサメチルー6, 7, 8ートリ ヒドロシクロペンタ [1, 2-g] イソクロマン、安息香酸ベンジル、2-(3 ーオキソー2ーペンチルシクロペンチル) 酢酸メチル、3, 7ージメチルー2, 6ーオクタジエンー1ーアール、酢酸リナリル、ペチグレイン油、レモン油、ラ イムオイル、ゲラニルニトリル、テトラヒドロリナロール、バニリン、カリオフ ィレン、レモン油、オレンジ油、柑橘油、杉剤油、クスノキ剤油、シトロネラ油 、パッチュリ油、ユーカリ油、ベイ油、グレープフルーツ油、マンダリン油、白 檀油、杜松実油、ローズ油、イラン油、タンジェリン油、ゼラニウム油、リモネ ン、レモン油、オレンジ油、グレープフルーツ油、薄荷油、西洋薄荷(ペパーミ ント)油、メントール、イソプレゴール、ユーカリプトール、pーメンター3, 8-ジオール、ビニルブチルエーテル、リンゴ油、アプリコット油、カッシア油 、桂皮アルデヒド、ヘキサン酸アリル、酢酸イソアミル、アミルアルコール、ア ネトール、ベンズアルデヒド、酢酸ベンジル、酢酸イソブチル、酪酸ブチル、酪 酸イソプチル、樟脳、カルボン、β-カリオフィレン、シンナムアルデヒド、シ ンナミルアルコール、シトラール、酢酸シトロネリル、クミンアルデヒド、シメ



[0017]

本発明の消臭剤組成物は広い範囲の臭いの除去あるいは軽減に有効である。

具体的には、口臭、体臭、冷蔵庫内での臭い、動物の糞尿の臭いなど日常の生活において感じられる臭い、工場内あるは工業廃液中の悪臭などを消去あるいは軽減するために有効である。

なお、本発明の消臭剤組成物はとくにメチルメルカプタンや硫化水素などの含硫 黄化合物の消臭効果に優れている。

[0018]

また、上記消臭剤組成物は下記の製品あるいは商品に含ませておき、消臭機能を 発揮することも可能である。具体的には、洗口液、歯磨き、チューイングガムな どの口腔用製品、せっけん、ローション、化粧水などの化粧品、シャンプーへア リンスなどのヘアケア製品、各種消臭液、各種脱臭剤、各種衛生用品等を挙げる ことができる。



[0019]

以下、実施例および応用例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら制限されない。

[0020]

実施例1 消臭剤組成物の調製

表 1 記載のポリフェノール 5 0 mM ϵ 0 . 0 5 MN a 2 CO 3 溶液(p H 1 1 . 2) 5 0 m L ϵ 含む 攪拌器内に加え、空気が自由に流通でき、反応液表面が空気と充分に接触できる条件にて、2 5 \mathbb{C} 、3 時間 攪拌した後、静置 し、消臭剤組成物を得た。

[0021]

比較例1 モノフェノールを用いた消臭剤組成物の調製

表1載のポリフェノール50mMの代わりに表2記載のモノフェノール50mM を用いること以外は、実施例1と同様な操作を行い、消臭剤組成物を得た。

[0022]

実施例2 メチルメルカプタンに対する消臭効果

50 mLのバイアル瓶に実施例1の消臭剤組成物2 mL、メチルメルカプタンナトリウムの15%水溶液4 u Lを順次入れ、パラフィルムで蓋をして、25℃にて攪拌する。10分後、バイアル瓶内のヘッドスペースガス50 mLをガス検知管(ガステック株式会社製)に通して、ガス内に残存する悪臭成分である含イオウ化合物の濃度を測定し、下式に従って消臭率を算出した。

測定結果を表1に示す。

消臭率 (%) = 100 x {1 - (A) / (B)}

なお、上記式中、Aは測定された悪臭成分濃度を示し、Bはコントロールでの測定された悪臭成分濃度を示す。

また、コントロールは 実施例1の消臭剤組成物2mL加える代わりに0.05 MNa2CO3溶液(pH 11.2)2mL加えた。

[0023]

表1:



							
	1時間	2時間	3時間	4時間	1日	5日	8日
A	78. 3	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0
В	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	86. 7
С	25. 0	66. 7	83. 3	91. 7	100. 0	100.0	63. 3
D	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	85. 0	
Е	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0

表中、 Aはピロカテコール、Bはクロロゲン酸、Cは(+)ーカテキン、Dは ケルセチン、Eは没食子酸を示す。また、数字は消臭率を示し、一は測定してい ないことを示す。(以下、同じ)

[0024]

比較例 2 モノフェノールを用いた消臭剤組成物のメチルメルカプタンに 対する消臭効果

実施例1の消臭剤組成物2 mLの代わりに比較例1記載の消臭剤組成物2 mLを用 いること以外は、実施例2と同様な操作を行い、比較例1の消臭剤組成物の消臭 効果を測定した。

測定結果を表2に示す。

[0025]

表2:

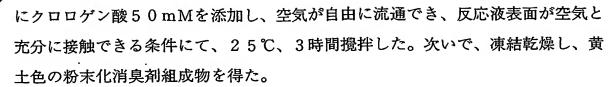
	1 時間	2時間	3時間	4時間	1日	5日
F	-8. 3	-8. 3	-8. 3	-8.3	0. 0	0.0
G	-8. 3	-8. 3	0. 0	0.0	13. 3	20. 0

表中、Fはpークマル酸、Gはフェルラ酸を示す。

[0026]

実施例3 消臭剤組成物の調製

0.05MNa2CO3溶液 (pH 11.2)50mLが入れられた攪拌器内



[0027]

実施例 4

メチルメルカプタンに対する消臭効果

実施例1の消臭剤組成物2mLの代わりに実施例3の消臭剤組成物2mLを用いる こと以外は、実施例2と同様な操作を行い、実施例3の消臭剤組成物の消臭効果 を測定した。

消臭率は100%であった。

[0028]

比較例3 消臭剤組成物の調製

真空ポンプで吸引しながら超音波処理して溶存酸素を除去した0.05MNa2 CO3溶液 (pH 11.2) 50mLを含む攪拌器内にクロロゲン酸を添加し 、窒素ガス雰囲気下25℃で攪拌する。3時間経過した後、静置し、消臭剤組成 物を得た。この消臭剤組成物は薄緑色であった。

[0029]

比較例4 メチルメルカプタンに対する消臭効果

実施例1の消臭剤組成物2 mLの代わりに比較例4記載の消臭剤組成物2 mLを用 いること以外は、実施例2と同様な操作を行い、比較例4の消臭剤組成物の消臭 効果を測定した。

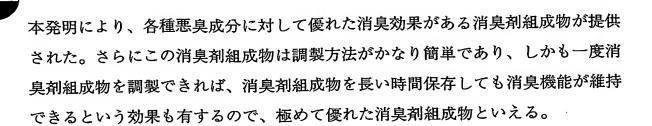
測定結果を表3に示す。

表3:

1時間	2時間	3時間	7時間	24時間
50. 0	33. 0	33. 3	33. 3	33. 3

[0030]

【発明の効果】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】消臭効果に優れ、しかも簡単な方法で消臭剤組成物を得ることができる 新規な消臭剤組成物であって、しかも、一度消臭剤を調製できれば長い時間が経 過しても消臭機能が低下することがない消臭剤組成物を提供すること。

【解決する手段】ポリフェノールを好気的雰囲気下アルカリ性媒体中にて反応させて得られる有色の化合物を消臭剤組成物の有効成分とする。

ポリフェノールとしてヒドロキノンやオルトージフェノール構造を有するポリフェノールが好ましい。この消臭剤組成物は各種悪臭物質を消臭できるが、とくにメチルメルカプタンや硫化水素など含硫黄化合物の消臭能に優れている。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-312982

受付番号 50201624505

書類名 特許願

担当官 第四担当上席 0093

作成日 平成14年10月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月28日



特願2002-312982

出願人履歴情報

識別番号

[000169466]

1. 変更年月日

1998年11月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区蒲田5丁目37番1号 ニッセイアロマスクエア

17.18階

氏 名

高砂香料工業株式会社

2. 変更年月日 [変更理由]

1999年 3月 4日

住所変更

住 所

東京都大田区蒲田五丁目37番1号

氏 名

高砂香料工業株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.